

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 1 1 月 2 2 日
Date of Application:

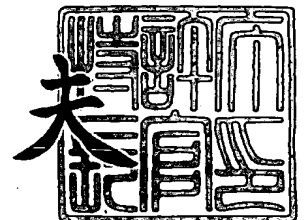
出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 3 3 9 4 3 7
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 2 - 3 3 9 4 3 7]

出 願 人 株 式 会 社 東 芝
Applicant(s):

2 0 0 3 年 1 0 月 2 1 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 A000203596

【提出日】 平成14年11月22日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G11B 7/24

【発明の名称】 相変化光記録媒体

【請求項の数】 6

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地 株式会社東芝研
究開発センター内

【氏名】 芦田 純生

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地 株式会社東芝研
究開発センター内

【氏名】 柚須 圭一郎

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地 株式会社東芝研
究開発センター内

【氏名】 塚本 隆之

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地 株式会社東芝研
究開発センター内

【氏名】 市原 勝太郎

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市磯子区新杉田町 8 番地 株式会社東芝横
浜事業所内

【氏名】 大間知 範威

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市磯子区新杉田町 8 番地 株式会社東芝横浜事業所内

【氏名】 中村 直正

【特許出願人】

【識別番号】 000003078

【氏名又は名称】 株式会社 東芝

【代理人】

【識別番号】 100058479

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴江 武彦

【電話番号】 03-3502-3181

【選任した代理人】

【識別番号】 100084618

【弁理士】

【氏名又は名称】 村松 貞男

【選任した代理人】

【識別番号】 100068814

【弁理士】

【氏名又は名称】 坪井 淳

【選任した代理人】

【識別番号】 100092196

【弁理士】

【氏名又は名称】 橋本 良郎

【選任した代理人】

【識別番号】 100091351

【弁理士】

【氏名又は名称】 河野 哲

【選任した代理人】

【識別番号】 100088683

【弁理士】

【氏名又は名称】 中村 誠

【選任した代理人】

【識別番号】 100070437

【弁理士】

【氏名又は名称】 河井 将次

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011567

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書
【発明の名称】 相変化光記録媒体
【特許請求の範囲】

【請求項1】 光照射により結晶質と非晶質との間で可逆的な相変化を起こす相変化光記録膜と、前記相変化光記録膜の少なくとも一方の面に接して形成されたハフニウム酸化物を含有する膜とを有することを特徴とする相変化光記録媒体。

【請求項2】 片面からの光照射により独立して結晶質と非晶質との間で可逆的な相変化を起こす複数の相変化光記録膜と、前記複数の相変化光記録膜のうち少なくとも1つの少なくとも一方の面に接して形成されたハフニウム酸化物を含有する膜とを有することを特徴とする相変化光記録媒体。

【請求項3】 前記ハフニウム酸化物を含有する膜は、ハフニウム酸化物と、セリウム酸化物、チタニウム酸化物およびジルコニウム酸化物からなる群より選択される少なくとも1種の酸化物とを含有することを特徴とする請求項1または2に記載の相変化光記録媒体。

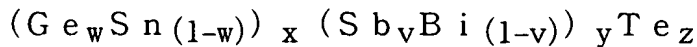
【請求項4】 前記相変化光記録膜は、下記一般式
$$\text{Ge}_x\text{Sb}_y\text{Te}_z$$

(ここで、 $x + y + z = 100$)
で表したとき、GeSbTe三元相図上において、 $x = 55$ 、 $z = 45$ と、 $x = 45$ 、 $z = 55$ と、 $x = 20$ 、 $y = 20$ 、 $z = 60$ と、 $x = 20$ 、 $y = 28$ 、 $z = 52$ とで囲まれる範囲の組成を有することを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の相変化光記録媒体。

【請求項5】 前記相変化光記録膜は、下記一般式
$$\text{Ge}_x\text{Sb}_y\text{Te}_z$$

(ここで、 $x + y + z = 100$)
で表したとき、GeSbTe三元相図上において、 $x = 55$ 、 $z = 45$ と、 $x = 45$ 、 $z = 55$ と、 $x = 25$ 、 $y = 16$ 、 $z = 59$ と、 $x = 25$ 、 $y = 24$ 、 $z = 51$ とで囲まれる範囲の組成を有することを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の相変化光記録媒体。

【請求項6】 前記相変化光記録膜は、構成元素の一部がBiおよび/またはSnで置換されており、下記一般式



(ここで、 $x + y + z = 100$ 、 $0 \leq w < 0.5$ 、 $0 \leq v < 0.7$)

で表される組成を有することを特徴とする請求項4または5に記載の相変化光記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、光ビームの照射により結晶質と非晶質との間で可逆的な相変化を起こさせて情報を記録する相変化光記録媒体に関する。

【0002】

【従来の技術】

(相変化光記録媒体の原理)

相変化光記録媒体は、光ビームの照射により結晶質と非晶質との間で可逆的な相変化を起こす相変化光記録膜を用い、以下のような原理で動作する。記録時には光ビームを照射した領域を融点以上に加熱して溶融した後、急激に冷却してその領域の原子配列を非晶質にする。また、消去時には、光ビームを照射した領域を融点以下・結晶化温度以上の温度領域に一定時間以上保持する。このとき、初期状態が結晶質の場合には結晶質のままであり、初期状態が非晶質の場合には結晶化する。読み出し時には、非晶質領域からの反射光強度と、結晶質領域からの反射光強度が異なることを利用して、反射光の強弱を電気信号の強弱に変換し、さらにA/D変換を行って情報を読み出す。

【0003】

なお、結晶質-非晶質間の相変化のほか、マルテンサイト相のような準安定結晶相と安定結晶相、または複数の準安定結晶相間の遷移を利用して記録・読み出しを行うことも可能である。

【0004】

(高密度化の手法)

ここで、一枚の記録媒体に記録できる情報の量すなわち記録容量を増すためには、以下の二通りの方法で記録密度を向上させることが考えられる。

【0005】

記録密度向上一つの方法は、トラック方向の記録マークのピッチを微細化する方法である。しかし、微細化の程度が進むと記録マークのピッチが再生ビームの大きさよりも小さくなる領域に至り、再生ビームスポット内に二つの記録マークが一時的に含まれる場合が生じる。記録マークが互いに十分離れている場合には、再生信号が大きく変調され、振幅の大きい信号が得られる。しかし、記録マークが互いに近接している場合には、振幅の小さい信号となり、デジタルデータへの変換の際にエラーを生じやすい。

【0006】

もう一つの記録密度向上の方法は、トラックピッチを狭小化することである。この方法は、前記のマークピッチ微細化による信号強度低減の影響を大きく受けることなく、記録密度を上げることができる。しかしながら、この方法の問題点は、トラックピッチが光ビームの大きさにくらべて同程度か小さい領域においては、あるトラックの情報が隣接したトラックに書き込みまたは消去動作を行っている際に劣化してしまう、いわゆるクロスイレースが発生することである。

【0007】

クロスイレースの原因は、隣接するトラック上のレーザービームの外縁部によって記録マークが直接照射を受けてしまうことと、記録時の熱流が隣接トラックに流れ込み、隣接トラック上のマーク温度が上昇して形状が劣化することにある。これらを解決することが相変化光記録媒体の高密度化に必要である。

【0008】

(高速記録の手法)

高速記録は相変化光記録に対するもうひとつの要求である。例えば、映像を録画する場合、実際の視聴時間よりも短時間で記録ができるようになれば、配布媒体のダビング時や、放送録画中に時間を戻って前の映像を視聴するいわゆるタイムシフト機能の実現が容易となる。ここで相変化光記録において高速記録をさまたげる一つの要因は、オーバーライト時に比較的パワーの低い消去レベルのレー

レーザービームによって結晶化を行う際に、情報が消え残ってしまう問題、すなわち消去率不足の問題である。これは、記録マークがレーザースポット内を高速に通過するため、結晶化可能な温度領域に十分に長い時間保たれず、情報が消え残ってしまうためである。

【0009】

第10回相変化記録研究会シンポジウム講演論文集pp.85-89、"Acceleration of crystallization process by nitride interface layer"によれば、相変化光記録膜に接してGeN系の界面膜に設け、結晶化を促進して消去速度を高める工夫が開示されている。しかし、本発明者らの実験によれば、GeN系の界面膜を有する相変化光記録媒体では、記録時に問題が生じることがわかった。この問題は、図7に示すように、記録時の初期熔融領域Imの周縁部が再結晶化し、その内側に非晶質の記録マークMが形成されることに基づく。すなわち、必要な大きさの記録マークを形成するそれ以上の範囲を熔融しなければならないため、クロスイレースを助長する結果となり、高密度記録の観点から逆効果である。これに対して、クロスイレースの点で許容できる範囲のレーザーパワーで記録すると、形成される記録マークの幅が細くなり、信号対ノイズ比(CNR)が低下するという問題がある。

【0010】

したがって、消去時の結晶化速度を速めて消去率不足の問題を解消するとともに、記録時の熔融部再結晶化を抑制できる新しい界面膜材料が望まれていた。

【0011】

(二層媒体による大容量化)

もうひとつの大容量化の手法は、それぞれ相変化光記録膜を含む複数の情報層を重ね合わせる方法である。この方法は、たとえば特開2000-322770号公報に開示されている。光入射側に近い方に設ける第一情報層は、遠い方に設ける第二情報層にアクセスする際に、必要以上に光を減衰させないため、おおよそ50%以上の透過率を確保する必要がある。このためには、記録膜の厚さを5~7nmときわめて薄くする必要がある。膜を薄くしたために、結晶化に必要な保持時間が長くなり、通常の記録速度では消え残りが発生する。

【0012】

そのための対策には、GeSbTe記録膜の一部をSnで置換する方法が有効であることが、Proceedings of The 12th Symposium on Phase Change Optical Information Storage PCOS2000（第12回相変化記録研究会シンポジウム講演論文集）pp. 36-41に開示されている。同様に、GeSbTe記録膜の一部をBi, In, Sn, Pbで置換することが有効であることが、特開2001-232941号公報に開示されている。

【0013】

しかし、記録膜の薄膜化にともなって低下した結晶化速度を補うためには、記録膜材料組成の一部をSnで置換するなどの工夫だけでは不十分で、記録膜との界面に結晶化促進効果のある膜を配置する必要がある。前記相変化光記録研究会シンポジウム予稿集によると、GeNなどが有効である。しかし、本発明者らの検討の結果、5～7nmの薄い記録膜とGeNなどの従来の界面膜の組み合わせにおいては、クロスイレースが発生し、トラックピッチを十分つめることができないことが判明した。一方、界面膜を配置しない媒体では熔融部再結晶化は抑制できクロスイレースが低く抑えられるが、消去率は全く不十分なことが判明した。

【0014】

【非特許文献1】

第10回相変化記録研究会シンポジウム講演論文集 pp. 85-89

【0015】

【特許文献1】

特開2000-322770号公報

【0016】

【非特許文献2】

Proceedings of The 12th Symposium on Phase Change Optical Information Storage PCOS2000（第12回相変化記録研究会シンポジウム講演

論文集) pp. 36-41

【0017】

【特許文献2】

特開 2001-232941号公報

【0018】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、記録時の溶融領域の再結晶化がほとんどないためクロスレイズが低く、十分なCNRを確保でき、高密度・大容量・高速オーバーライト可能な相変化光記録媒体を実現することにある。

【0019】

【課題を解決するための手段】

本発明の一態様に係る相変化光記録媒体は、光照射により結晶質と非晶質との間で可逆的な相変化を起こす相変化光記録膜と、前記相変化光記録膜の少なくとも一方の面に接して形成されたハフニウム酸化物を含有する膜とを有する。

【0020】

本発明の他の態様に係る相変化光記録媒体は、片面からの光照射により独立して結晶質と非晶質との間で可逆的な相変化を起こす複数の相変化光記録膜と、前記複数の相変化光記録膜のうち少なくとも1つの少なくとも一方の面に接して形成されたハフニウム酸化物を含有する膜とを有する。

【0021】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施形態に係る相変化光記録媒体について、より詳細に説明する。本発明の実施形態に係る相変化光記録媒体は、相変化光記録膜の少なくとも一方の面に接して形成されたハフニウム酸化物を含有する界面膜を有する。なお、相変化光記録膜と界面膜との間にハフニウム酸化物を含まない膜を意図的に設けない限りは、相変化光記録膜に「接して形成された」という表現が適用される。したがって、たとえばオージェ分析などによって、相変化光記録膜の表面において成膜中に自然に形成された極薄酸化膜（厚さ2nm以下）が検出されたような場合でも、界面膜が相変化光記録膜に接して形成されているとみなすものとす

る。

【0022】

本発明の実施形態に係る相変化光記録媒体では、相変化光記録膜に接してハフニウム酸化物を含有する界面膜を形成したことにより、図6に示すように、記録時の初期溶融領域 I_m の大きさと非晶質の記録マーク M の大きさとをほぼ一致させることができる。

【0023】

図1に本発明の一実施形態に係る相変化光記録媒体の積層構造を示す。図1の相変化光記録媒体は、基板1上に、誘電体膜2a、界面膜3a、相変化光記録膜4、界面膜3b、誘電体膜2b、および反射膜5を設けた構造を有する。

【0024】

なお、図1は本発明に係る相変化光記録媒体の基本的な構成を示しているが、これに限定されない。例えば、図1では相変化光記録膜4の両面に接して界面膜3a、3bが形成されている場合を示しているが、界面膜は相変化光記録膜4の少なくとも一方の面に接して形成されていれば十分である。また、誘電体膜2bと反射膜4の間に他の膜を設けてもよいし、反射膜4を複数の膜で形成してもよい。さらに、後に詳述するように、種々の変形が考えられる。

【0025】

この相変化光記録媒体に対して、光は基板1を通して記録膜4に照射される。非晶質部の反射率 (R_a) と結晶質部の反射率 (R_c) との関係が $R_a < R_c$ となるように設計することが多いが、後述するように $R_a > R_c$ となるように設計してもよい。

【0026】

界面膜に含まれるハフニウム酸化物は化学量論組成では HfO_2 と表されるが、本発明の実施形態において用いられるハフニウム酸化物は HfO_x (ここで、 $1.8 \leq x \leq 2.2$) で表される組成を有していればよい。

【0027】

本発明者らは、記録膜の結晶化促進に効果がある界面膜材料としてすでに知られている窒化ゲルマニウム (GeN)、炭化珪素 ($Si-C$)、窒化珪素 (Si

—N) などの材料を使用して実験を行った結果、結晶化促進効果が高い材料を使うとCNRが低下し、高いCNRが得られる材料は結晶化促進効果が乏しいというトレードオフの関係があることを見出した。これに対して、ハフニウム酸化物を界面膜に用いた場合には、高いCNRと高い結晶化促進効果が両立できることが判明した。

【0028】

界面膜として、ハフニウム酸化物と、セリウム酸化物 (CeO_2)、チタン酸化物 (TiO_2) およびジルコニウム酸化物 (ZrO_2) からなる群より選択される少なくとも1種の酸化物との混合物を用いた場合にも、上記と同様な効果が得られることが判明した。このようにハフニウム酸化物と二価金属の酸化物とを混合した場合には、高いCNRと高い結晶化促進効果が両立できる。一方、ハフニウム酸化物と、 Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 などの五価金属の酸化物または Mo_2O_3 、 Cr_2O_3 などの三価金属の酸化物との組み合わせでは、高いCNRと高い結晶化促進効果を両立させることはできない。上記のように、ハフニウム酸化物と二価金属の酸化物とを混合した場合に特に優れた効果が得られる機構は明らかではないが、おそらく二価金属と酸素との結合が、五価金属または三価金属と酸素との結合よりも強いことによるものと考えられる。

【0029】

また、ハフニウム酸化物と、セリウム酸化物、チタン酸化物およびジルコニウム酸化物からなる群より選択される少なくとも1種の酸化物とを混合した界面膜を用いた場合、良好な結晶化促進機能を保ったまま、界面膜の屈折率および／または熱伝導特性を容易に調整することができる。

【0030】

ここで、相変化光記録媒体の記録膜は、光を吸収することによって加熱され、その熱が上下の膜を介して伝熱することにより冷却される。記録膜の加熱および冷却の度合は、光出力、媒体の線速、光の照射時間、記録膜の結晶化速度などの要因だけでなく、記録膜上下の膜の熱伝導特性に応じて変化し、記録膜が非晶質になるか結晶質になるかが決まる。したがって、所望の線速において、記録膜に良好な記録マークを形成し、かつ十分な記録膜の消去特性を得るには、記録膜上

下の膜の熱伝導率を適切に制御することが好ましい。

【0031】

上記の混合物からなる界面膜は、混合する材料の種類と混合比に応じて、屈折率および／または熱伝導特性を調整できるので、記録媒体の膜構成の設計が格段に容易になる。この結果、従来の相変化光記録媒体では必須と考えられていた $ZnS : SiO_2$ (ZnS と SiO_2 の混合物) からなる誘電体膜 (保護膜または透明干渉膜とも呼ばれる) を省略して、界面膜のみを設けた積層構造を採用することもできる。このような積層構造を有する相変化光記録媒体は、誘電体膜の分だけ膜の総数 (成膜プロセス) を減らすことができるので、製造性に優れている。

【0032】

図2および図3に、本発明の他の実施形態に係る相変化光記録媒体の積層構造を示す。これらの相変化光記録媒体は、図1から誘電体膜を省略した積層構造を有する。

【0033】

図2の相変化光記録媒体は、基板1上に、誘電体膜2a、界面膜3a、相変化光記録膜4、界面膜3b、および反射膜5を設けた構造を有する。すなわち、この相変化光記録媒体は、図1から記録膜4に対して反射膜側の誘電体膜を省略した積層構造を有する。

【0034】

図3の相変化光記録媒体は、基板1上に、界面膜3a、記録膜4、界面膜3b、および反射膜5を設けた構造を有する。すなわち、この相変化光記録媒体は、図1から記録膜4に対して光入射側および反射膜側の誘電体膜を省略した積層構造を有する。

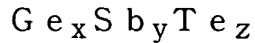
【0035】

本発明の実施形態において、相変化光記録膜としては、たとえば $GeSbTe$ を用いることが好ましい。特に、 $(GeTe)_a(Sb_2Te_3)_b$ と表記できるいわゆる擬二元系の近傍の組成を有する $GeSbTe$ 相変化光記録膜、好ましくは擬二元系の近傍であって Ge の組成比が 20 at. % 以上の組成を有する $GeSbTe$ 相変化光記録膜、さらに好ましくは擬二元系の近傍であって Ge の組成比

が 30 at. % 以上の組成を有する GeSbTe 相変化光記録膜に対して本発明に係る界面膜を用いると、顕著な効果が得られる。

【0036】

より具体的には、相変化光記録膜として、下記一般式



(ここで、 $x + y + z = 100$)

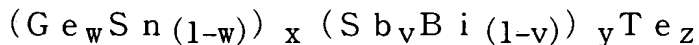
で表したとき、GeSbTe 三元相図上において、 $x = 55$ 、 $z = 45$ と、 $x = 45$ 、 $z = 55$ と、 $x = 20$ 、 $y = 20$ 、 $z = 60$ と、 $x = 20$ 、 $y = 28$ 、 $z = 52$ とで囲まれる範囲の組成を有するものを用いることが好ましい。

【0037】

さらには、同三元相図上において、 $x = 55$ 、 $z = 45$ と、 $x = 45$ 、 $z = 55$ と、 $x = 25$ 、 $y = 16$ 、 $z = 59$ と、 $x = 25$ 、 $y = 24$ 、 $z = 51$ とで囲まれる範囲の組成を有するものを用いることが好ましい。

【0038】

また、相変化光記録膜として、上記組成範囲の GeSbTe の一部を Bi および/または Sn で置換した、下記一般式



(ここで、 $x + y + z = 100$ 、 $0 \leq w < 0.5$ 、 $0 \leq v < 0.7$)

で表される組成を有するものを用いてもよい。ここで、Ge に対する Sn の置換割合 w が 0.5 以上になると、結晶化速度が速すぎて熔融後の再結晶化が顕著になり、非晶質マークが安定に形成できない。Sb に対する Bi の置換割合 v が 0.7 以上になると、やはり結晶化速度が速すぎて熔融後の再結晶化が顕著になり、非晶質マークが安定に形成できない。

【0039】

さらに、本発明の効果を損なわない範囲で、GeSbTe に Sn、Bi 以外の材料、たとえば Co、V、Ag などを微量添加した記録膜材料を用いることもできる。

【0040】

本発明の実施形態において、誘電体膜（保護膜または透明干渉膜）としては、

代表的には $\text{ZnS}:\text{SiO}_2$ が用いられる。このほかにも、 AlN 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 SiO 、 Si-O-N 、 Si-N 、 Al-O-N 、 Si-C 、 TiO_2 、 Ta-N 、 Ta_2O_5 、 Ta-O-N 、 Zn-O 、 ZnS 、 ZrO_2 、 Zr-O-N 、 Zr-N 、 Cr-O 、 Mo-O 、 W-O 、 V-O 、 Nb-O 、 Ta-O 、 In-O 、 Cu-O 、 Sn-O 、 In-Sn-O などの膜を用いてもよい。

【0041】

また、光入射側の誘電体膜を複数層の誘電体膜の積層膜とすることによって、非晶質部の反射率が結晶質部の反射率よりも高い、いわゆる Low-to-High 極性の相変化光記録媒体を設計することもできる。たとえば、光入射側の誘電体膜を $\text{ZnS}:\text{SiO}_2/\text{SiO}_2/\text{ZnS}:\text{SiO}_2$ の三層構造または $\text{ZnS}:\text{SiO}_2/\text{SiO}_2$ の二層構造とし、各層の膜厚を適切に設定すれば、 Low-to-High 極性を実現できる。

【0042】

次に、図1～図3に示す相変化光記録媒体の各層の好適な膜厚について説明する。

【0043】

図1の相変化光記録媒体において、非晶質部の反射率 (R_a) が結晶質部の反射率 (R_c) より低くなるように設計するには、光入射側の誘電体膜 2a と光入射側の界面層 3a の膜厚をあわせて $30\text{ nm} \sim 200\text{ nm}$ 、相変化光記録膜 4 の膜厚を 20 nm 以下、反射膜側の界面層 3b と反射膜側の誘電体膜 2b との膜厚をあわせて 5 nm 以上、反射膜 5 の膜厚を $30\text{ nm} \sim 400\text{ nm}$ とすることが好ましい。このうち、相変化光記録膜 4 の膜厚が 20 nm を超えると、クロスレイズが発生しやすくなる。

【0044】

図2および図3に示すように、誘電体膜と界面膜との積層構造から誘電体膜を省略して界面膜のみとした場合も前記が適用でき、光入射側に界面膜 3a 以外の誘電体膜がない場合は界面膜 3a の膜厚が $30\text{ nm} \sim 200\text{ nm}$ 、反射膜側の界面膜 3b の膜厚は 5 nm 以上とすることが好ましい。

【0045】

また、上記のようにLow-to-High極性 ($R_a > R_c$) の相変化光記録媒体を作製するために複数層の誘電体膜の積層膜を用いた場合にも、界面膜3aを合わせて複数層の誘電体膜の合計膜厚が30nm~200nmになる範囲で、所望の反射率の条件を満足するように各層の膜厚を設定することが好ましい。

【0046】

本発明の他の実施形態に係る相変化光記録媒体は、片面からの光照射により独立して記録・消去・読み出しが可能な二層の相変化光記録膜を有する、いわゆる片面二層媒体でもよい。

【0047】

図4に本発明の他の実施形態に係る相変化光記録媒体（片面二層媒体）の積層構造を示す。図4の相変化光記録媒体は、第一情報層10aが形成された基板1aと、第二情報層10bが形成された基板1bとを、それぞれの情報層10a、10bを対向させてUV接着剤11により接着した構造を有する。それぞれの情報層10a、10bには、たとえば図1~図3に示したような積層構造を採用することができる。なお、光入射側に近い第一情報層10aの記録膜に接して界面膜を設けるだけでも、顕著な効果が得られる。

【0048】

ただし、この相変化光記録媒体に対しては、基板1aを透過した光により第一情報層10aの記録・消去・読み出しを行い、さらに第一情報層10aを透過した光により第二情報層10bの記録・消去・読み出しを行うので、第一情報層10a全体が十分な透過率（50%程度）を有する（半透明である）ことが好ましい。

【0049】

このように第一情報層10aの透過率を上げるには、第一情報層10aの記録膜および反射膜の膜厚を薄くすることが有効であるが、これらの膜厚を薄くすると冷却効果が低くなる。その結果、記録時の熔融部再結晶化が顕著になり、通常の線速で記録が困難になるなどの弊害が生じるおそれがある。そこで、第一情報層10aには、冷却効果の低下を補うことができる積層構造を採用することが好ましい。

【0050】

図5に本発明の他の実施形態に係る相変化光記録媒体（第一情報層）の積層構造を示す。図5の相変化光記録媒体は、基板1a上に、誘電体膜2a、界面膜3a、相変化光記録膜4、界面膜3b、冷却干渉膜6a、反射膜5、および冷却補助膜6bを設けた構造を有する。なお、冷却干渉膜6aまたは冷却補助膜6bの一方は省略してもよい。またこの媒体では、界面膜3bと反射膜の間に冷却能の高い膜で構成されているが、界面膜と冷却干渉膜の間に、例えばZnS:SiO₂のように冷却能の低い（熱伝導率の低い）膜を挿入してもよい。

【0051】

界面膜3bと反射膜5との間に設けられる冷却干渉膜6aは、通常用いられる誘電体膜であるZnS:SiO₂よりも高い熱伝導率を持つ材料からなる。冷却干渉膜6aの材料としては、Al₂O₃、SiO₂、SiO、Si-O-N、Si-N、Al-N、Al-O-N、Si-C、TiO₂、Ta-N、Ta₂O₅、Ta-O-N、Zn-O、ZnS、ZrO₂、Zr-O-N、Zr-N、Cr-O、Mo-O、W-O、V-O、Nb-O、Ta-O、In-O、Cu-O、Sn-O、In-Sn-O、およびこれらの混合物が挙げられる。

【0052】

反射膜5上に設けられる冷却補助膜6bは反射膜の薄膜化に伴う冷却効果の低下を補うヒートシンクとして機能する。冷却補助膜6bの材料としては、AlN、Al₂O₃、SiO₂、SiO、Si-O-N、Si-N、Al-O-N、Si-C、TiO₂、Ta-N、Ta₂O₅、Ta-O-N、Zn-O、ZnS、ZrO₂、Zr-O-N、Zr-N、Cr-O、Mo-O、W-O、V-O、Nb-O、Ta-O、In-O、Cu-O、Sn-O、In-Sn-Oなど、適度な熱伝導率を持つ誘電体膜が挙げられるが、場合によってはZnS:SiO₂を用いることもできる。

【0053】

図5の相変化光記録媒体（第一情報層）においては、光入射側の誘電体膜2aと光入射側の界面層3aの膜厚の合計を30nm～200nm、相変化光記録膜4の膜厚を8nm以下、反射膜側の界面層3bと冷却干渉膜6aの膜厚の合計を

5 nm～100 nm、反射膜 5 の膜厚を 10 nm 以下、冷却補助膜 6 b の膜厚を 100 nm 以下とすることが好ましい。

【0054】

図 5 に示したような片面二層媒体の第一情報層においても、図 1 に対する図 2 および図 3 と同様に、誘電体膜（または冷却干渉膜）を省略した積層構造を採用してもよい。この場合、光入射側の界面膜 3 a の膜厚を 30 nm～200 nm、反射膜側の界面膜 3 b の膜厚を 5 nm～30 nm 以上とすることが好ましい。

【0055】

本発明のさらに他の実施形態に係る相変化光記録媒体では、基板に対して厚さ 0.1 mm 程度の透明シートを接着し、たとえば 0.85 程度の高 NA の対物レンズを用い、透明シートおよび基板を介して光を入射するようにしてもよい。

【0056】

本発明のさらに他の実施形態に係る相変化光記録媒体では、基板に対して厚さ 0.1 mm 程度の透明シートを接着し、たとえば 0.85 程度の高 NA の対物レンズを用い、透明シートを介して光を入射するようにしてもよい。この場合、例えば図 1 に示す実施例の媒体においては、基板上に反射膜 5、誘電体膜 2 b、界面膜 3 b、記録膜 4、界面膜 3 a、誘電体膜 2 a の順に成膜し、最後に 0.1 nm 程度の薄い透明シートを接着する順序で媒体を形成する。この構成では、界面膜を記録膜をはさんで両側に設けているが、どちらかを省略しても本発明の主旨をはずれないし、また、必要に応じ誘電体膜を省略して界面膜のみとすることもできる。

【0057】

片面から複数層の記録層にアクセスするタイプの媒体においても、前記のように 0.1 mm 程度の薄い透明シートを介して光を入射するようにすることができる。この場合、1.1 mm 厚程度の基板から順に、少なくとも金属反射膜、誘電体膜、界面膜、記録膜、界面膜、誘電体膜を順次形成する。ひきつづいて紫外線硬化樹脂の薄い層（10 nm～50 nm が好適）をスピコートし、それにグループ形成用のスタンパーを押し付けた状態で樹脂を硬化し、スタンパーをはがす。引き続き、金属反射膜、すくなくとも一層の誘電体膜、界面膜、記録膜、界面膜、

誘電体膜を順次形成する。さらに0.1mm程度の薄い透明シートを接着するか、同じく0.1mm程度の厚さに樹脂の膜を形成する。このようにして0.85程度の高いNAに対応した二層媒体を形成できる。この構成では、界面膜を記録膜をはさんで両側に設けているが、どちらかを省略しても本発明の主旨をはずれないし、必要に応じ誘電体膜を省略して界面膜のみとすることもできる。

【0058】

なお、この片面から複数層の記録層にアクセスするタイプの媒体や図4に示した媒体（片面二層媒体）においては、光入射側の金属反射膜も必要に応じて省略することができる。この場合は、例えば、接着剤11や紫外線硬化樹脂の薄い層とこれらに接する誘電体膜との界面などにおいて所定の反射率が得られるように屈折率などの設計を行えばよい。

【0059】

【実施例】

以下、本発明の実施例について説明する。

【0060】

各実施例においては、以下のようにして相変化光記録媒体を作製した。基板として、射出成形によって形成された厚さ0.6mmのポリカーボネート基板を使用した。このポリカーボネート基板には、0.74 μ mピッチでグループが形成されている。したがって、ランド・グループ記録を行う場合には、トラックピッチ0.37 μ mに相当する。ポリカーボネート基板のグループが形成された面に、スパッタリングにより各層を順次成膜した。スパッタ装置としては、各層をそれぞれ異なる成膜室でスパッタ成膜する、いわゆる枚葉式スパッタ成膜装置を用いた。各成膜室には成膜しようとする膜に相当する組成を有するターゲットが装着されている。この装置は真空搬送室を備えているので、全ての膜の成膜が完了するまで、基板は真空中を搬送される。

【0061】

また、片面二層媒体は、上記のように成膜を行った2枚のポリカーボネート基板を、成膜面を内側にしてUV樹脂で接着することにより作製した。

【0062】

得られた相変化光記録媒体を初期化装置にかけ、媒体全面の記録膜を結晶化した。次いで、相変化光記録媒体を、パルステック（株）製のディスク評価装置 DDU-1000 を用いて評価した。この装置は、波長 405 nm の青紫色半導体レーザーと、NA=0.65 の対物レンズを備えている。相変化光記録媒体に対してランド・グループ記録による実験を行った。結晶質部の反射率（R_c）と非晶質部の反射率（R_a）とを測定した。また、下記に説明するように、ビットエラーレート（BER）測定によりデータの誤り率を評価し、アナログ測定により読み出し信号品質を評価した。アナログ測定では、信号対ノイズ比（CNR）、DC 消去率、およびクロスイレース（X-E）を求めた。いずれの測定もグループ（G）およびランド（L）上のトラックについて行った。

【0063】

ランド・グループ記録では上述したようにトラックピッチは 0.37 μm となる。ディスクの線速は 6.7 m/s とした。以下の説明において、2T マークはマーク長 0.21 μm 、9T マークはマーク長 0.95 μm である。

【0064】

BER 測定は下記のようにして行った。まず、あるトラックに 2T から 9T までのマークがランダムに含まれるマーク列を 10 回オーバーライトした。次に、前記トラックの両側の隣接トラックに同じランダムパターンを 10 回オーバーライトした。その後、中央のトラックに戻り、BER を測定した。

【0065】

アナログ測定は下記のようにして行った。まず、あるトラックに 2T から 9T までのマークがランダムに含まれるマーク列を 10 回オーバーライトした。次に、そのトラックに 9T マーク列（シングルパターン）を 1 回オーバーライトした。9T マークの信号周波数の信号対ノイズ比（以下、CNR）をスペクトラムアナライザーによって測定した。次いで、そのトラックに消去パワーレベルのレーザービームをディスク一回転分照射し、記録マークを消去した後、9T マークの信号レベルの減少分を求めた。これを DC 消去率と定義する。また、十分離れたトラックにヘッドを移動し、下記のようにクロスイレース（X-E）測定を行った。まず、対象とするトラックに 2T マーク列を 10 回オーバーライトし、2T

マーク列からの信号レベルをスペクトラムアナライザーによって測定した。次に、そのトラックの両側の隣接トラックに、9 Tマーク列を10回オーバーライトした。その後、2 Tマーク列が書き込まれた中央のトラックにヘッドを戻し、2 Tマーク列からの信号レベルを再度測定した。最初の測定値からの減少分をクロスイレース値とした。

【0066】

実施例 A～F およびその比較例

以下に示すように種々の積層構造を有する相変化光記録媒体を作製した。表1～表3に相変化光記録媒体の構成および評価結果を示す。

【0067】

【表 1】

	実施例 A	比較例 A 1	比較例 A 2	比較例 A 3
誘電体膜 2 a	ZnS:SiO ₂ 50nm	ZnS:SiO ₂ 50nm	ZnS:SiO ₂ 50nm	ZnS:SiO ₂ 53nm
界面膜 3 a	HfO ₂ 3nm	GeN 3nm	SiN 3nm	なし
記録膜 4	Ge ₄₀ Sb ₈ Te ₅₂ 13nm	Ge ₄₀ Sb ₈ Te ₅₂ 13nm	Ge ₄₀ Sb ₈ Te ₅₂ 13nm	Ge ₄₀ Sb ₈ Te ₅₂ 13nm
界面膜 3 b	HfO ₂ 3nm	GeN 3nm	SiN 3nm	なし
誘電体膜 2 b	ZnS:SiO ₂ 15nm	ZnS:SiO ₂ 15nm	ZnS:SiO ₂ 15nm	ZnS:SiO ₂ 18nm
反射膜 5	Ag合金 150nm	Ag合金 150nm	Ag合金 150nm	Ag合金 150nm
R c	19.2	18.6	18.4	19.3
R a	2.4	2.2	2.1	2.3
BER (G)	1.40E-05	4.80E-04	9.20E-03	1E-02以上
BER (L)	1.25E-05	4.70E-04	7.60E-03	1E-02以上
CNR (G) [dB]	56.4	56.2	54.6	46.4
CNR (L) [dB]	56.2	55.8	53.8	45.8
消去率 (G) [dB]	-33.2	-30.2	-21.4	-2.4
消去率 (L) [dB]	-34.2	-31.2	-18.5	-1.5
X-E (G) [dB]	-0.2	-3.5	-1.2	0
X-E (L) [dB]	0	-0.7	-0.3	0

【0068】

【表 2】

	実施例 B	実施例 C	実施例 D 1	実施例 D 2	比較例 D
誘電体膜 2 a	ZnS:SiO ₂ 50nm	なし	ZnS:SiO ₂ 50nm	ZnS:SiO ₂ 50nm	ZnS:SiO ₂ 50nm
界面膜 3 a	HfO ₂ -CeO ₂ 3nm	HfO ₂ -ZrO ₂ 55nm	HfO ₂ 3nm	HfO ₂ 3nm	GeN 3nm
記録膜 4	Ge ₄₀ Sb ₈ Te ₅₂ 13nm	Ge ₄₀ Sb ₈ Te ₅₂ 13nm	Ge ₃₁ Sb ₁₅ Te ₅₄ 13nm	Ge ₂₂ Sb ₂₂ Te ₅₆ 13nm	Ge ₂₂ Sb ₂₂ Te ₅₆ 20nm
界面膜 3 b	HfO ₂ -CeO ₂ 3nm	HfO ₂ -ZrO ₂ 20nm	HfO ₂ 3nm	HfO ₂ 3nm	GeN 3nm
誘電体膜 2 b	ZnS:SiO ₂ 15nm	なし	ZnS:SiO ₂ 15nm	ZnS:SiO ₂ 15nm	ZnS:SiO ₂ 15nm
反射膜 5	Ag合金 150nm	Ag合金 150nm	Ag合金 150nm	Ag合金 150nm	Ag合金 150nm
R c	20.4	19.4	17.5	15.4	18.4
R a	1.9	1.6	1.9	2	3.5
B E R (G)	2.20E-05	6.20E-06	2.00E-05	1.80E-05	1E-02以上
B E R (L)	1.80E-05	4.20E-06	2.20E-05	2.10E-05	1E-02以上
C N R (G) [dB]	55.5	56.8	54.2	53.4	51.6
C N R (L) [dB]	56.2	55.2	53.6	52.8	50.5
消去率 (G) [dB]	-29.4	-28.5	-34.2	-37.2	-29.6
消去率 (L) [dB]	-30.1	-27.4	-35.3	-39.2	-30.4
X-E (G) [dB]	-0.3	-0.4	-0.5	-0.8	-6.8
X-E (L) [dB]	0	0	0	-0.3	-4.5

【0069】

【表3】

	実施例 E 1	実施例 E 2	実施例 F
誘電体膜 2 a	ZnS:SiO ₂ 50nm	ZnS:SiO ₂ 50nm	ZnS:SiO ₂ 50nm
界面膜 3 a	HfO ₂ 3nm	HfO ₂ 3nm	HfO ₂ 3nm
記録膜 4	Ge ₄₀ Sb ₄ Bi ₄ Te ₅₂ 10nm	Ge ₂₃ Sn ₈ Sb ₁₅ Te ₅₄ 10nm	Ge ₄₀ Sb ₈ Te ₅₂ 20nm
界面膜 3 b	HfO ₂ 3nm	HfO ₂ 3nm	HfO ₂ 3nm
誘電体膜 2 b	ZnS:SiO ₂ 15nm	ZnS:SiO ₂ 15nm	ZnS:SiO ₂ 15nm
反射膜 5	Ag合金 150nm	Ag合金 150nm	Ag合金 150nm
R C	19.1	18.2	21.5
R a	2.2	2.1	2.2
BER (G)	2.40E-05	1.70E-05	3.20E-05
BER (L)	1.20E-05	9.00E-06	2.50E-05
CNR (G) [dB]	54.2	54.6	56.2
CNR (L) [dB]	53.8	53.2	56.3
消去率 (G) [dB]	-31	-32.2	-31.6
消去率 (L) [dB]	-30.5	-31.2	-30.2
X-E (G) [dB]	0	-0.2	-0.9
X-E (L) [dB]	0	0	-0.3

【0070】

実施例 A (HfO₂界面膜)

図1に示す構造を有する相変化光記録媒体(実施例A)を作製した。各膜に使用した材料および膜厚は以下の通りである。

誘電体膜 2 a = ZnS:SiO₂ (50 nm)

界面膜 3 a = HfO₂ (3 nm)

記録膜 4 = $\text{Ge}_{40}\text{Sb}_{8}\text{Te}_{52}$ (13 nm)

界面膜 3 b = HfO_2 (3 nm)

誘電体膜 2 b = $\text{ZnS} : \text{SiO}_2$ (15 nm)

反射膜 4 = Ag 合金 (150 nm)。

【0071】

実施例 A の媒体は、ビットエラーレート (BER) がランド・グループともに 2×10^{-5} 以下であり、実用的な値を示した。このような優れた BER は、CNR が 56 dB 以上、消去率が -29 dB 以下、クロスイレースが -0.2 dB 以下という優れたアナログ特性からも裏付けられる。すなわち、界面膜として HfO_2 を用いた場合には、CNR が優れ、クロスイレースが低いため、良好な BER が得られる。

【0072】

比較例 A 1 (Ge-N 界面膜) および比較例 A 2 (Si-N 界面膜)

比較のために、界面膜として Ge-N (比較例 A 1) または Si-N (比較例 A 2) を用いた以外は実施例 A と同様な積層構造の相変化光記録媒体を作製した。

【0073】

比較例 A 1 および A 2 のいずれの媒体も、実施例 A の媒体に比べて、BER が 1 ~ 2 桁悪いことがわかる。具体的には、界面膜が Ge-N である比較例 A 1 の媒体はクロスイレースが発生しやすいため BER が悪く、界面膜が Si-N である比較例 A 2 の媒体は CNR が低いため BER が悪いことがわかる。

【0074】

なお、界面膜として Ge-N または Si-N を用いた場合でも、膜厚を調整することによって CNR またはクロスイレースのどちらかを若干改善することはできるが、CNR およびクロスイレースの両者を同時に改善することはできない。

【0075】

比較例 A 3 (界面膜なし)

比較のために、界面膜を設けない以外は実施例 A と同様な積層構造の相変化光記録媒体 (比較例 A 3) を作製した。

【0076】

比較例 A 3 の媒体では B E R は測定不能であった。また、比較例 A 3 の媒体では C N R も極めて低く、これはオーバーライト時の消去率の悪さを反映している。したがって、比較例 A 3 の媒体は、採用した評価条件では、実質的に書き換えができない。

【0077】

実施例 B（界面膜の組成変更）

界面膜として、 HfO_2 の代わりに $\text{HfO}_2\text{-CeO}_2$ （モル比で 60 : 40）を用いた以外は実施例 A と同様な積層構造の相変化光記録媒体（実施例 B）を作製した。

【0078】

実施例 B の媒体は、実施例 A の媒体と比較して、X-E の点で若干劣っているが、C N R および消去率ともに優れていた。

【0079】

実施例 C（誘電体膜の省略）

界面膜の材料として $\text{HfO}_2\text{-ZrO}_2$ （モル比で 40 : 60）を用い、誘電体膜を省略した図 3 に示す相変化光記録媒体（実施例 C）を作製した。なお、誘電体膜の省略に伴い、光入射側の界面膜 3 a の膜厚を 55 nm、反射膜側の界面膜 3 b の膜厚を 20 nm とした。

【0080】

実施例 C の媒体は、X-E、C N R、消去率ともに優れていた。また、実施例 C の媒体は、実施例 A に比べて膜の総数（成膜プロセス）を 2 枚分減らすことができるので、製造性にも優れている。

【0081】

ここで、従来多用されている誘電体膜を省略し、その代わりに本発明に係る界面膜のみを設けた場合には、界面膜の膜厚と熱伝導率との組み合わせを十分に考慮することが好ましい。すなわち、界面膜の熱伝導率が高すぎると記録膜を融点まで上昇させることが困難であり、界面膜の熱伝導率が低すぎると記録膜の溶融部の再結晶化が顕著となり、C N R の低下と X-E の発生を助長する。

【0082】

実施例 C の媒体においては、界面膜として $\text{HfO}_2\text{-ZrO}_2$ を用い、かつ記録膜に対して光入射側および反射膜側に設けられる界面膜の膜厚を若干厚くしたことにより、好適な結果を得ることができた。

【0083】

また、熱伝導率を制御するために、他の元素ならびに他の元素を含む化合物を混合することは好ましい。例えば、 HfO_2 と $\text{ZnS}:\text{SiO}_2$ との混合物膜を用いてもよい。

【0084】

なお、実施例 C では記録膜に対して光入射側および反射膜側の誘電体膜を省略しているが、図 2 に示したように記録膜に対して光入射側の誘電体膜のみを省略してもよい。また、記録膜に対して反射膜側の誘電体膜のみを省略してもよい。

【0085】

実施例 D 1、D 2 および比較例 D（記録膜組成の影響）

記録膜の組成を $\text{Ge}_{31}\text{Sb}_{15}\text{Te}_{54}$ ($\text{Ge}:\text{Sb}:\text{Te}=4:2:7$) と Ge 含有量が少ない組成に変更した以外は実施例 A と同様な積層構造の相変化光記録媒体（実施例 D 1）を作製した。

【0086】

実施例 D 1 の媒体は、実施例 A の媒体と比較すると、消去率でやや優れているが、CNR および X-E の点では劣っていた。しかし、比較例 A 1 のように高い X-E、比較例 A 2 のように低い消去率は観測されず、実用上問題のない評価結果であった。記録膜の組成を変更した場合でも、 HfO_2 界面膜を適用した効果が現れていると判断できる。

【0087】

記録膜の組成を $\text{Ge}_{22}\text{Sb}_{22}\text{Te}_{56}$ に変更した以外は実施例 A と同様な積層構造の相変化光記録媒体（実施例 D 2）を作製した。実施例 D 2 の記録膜の組成は、実施例 D 1 の記録膜の組成よりも、さらに Ge 含有量が少ない。

【0088】

実施例 D 2 の媒体は、消去率は特に優れた値を示したが、CNR および X-E の点では実施例 D 1 より劣っていた。しかし、比較例 A 1 のように高い X-E、

比較例 A 2 のように低い消去率は観測されず、実用上問題のない評価結果であった。

【0089】

実施例 D 2 の媒体で実施例 D 1 の媒体よりも CNR が劣っている原因は、結晶質と非晶質との間での光学特性（複素屈折率 n , k ）の変化量が、Ge 組成の低下とともに小さくなることによる。

【0090】

これを確認するために、界面膜を従来の界面膜である GeN に変更した以外は実施例 D 2 と同様な積層構造の相変化光記録媒体（比較例 D）を作製した。

【0091】

比較例 D の媒体では、実施例 D 2 の媒体と比較して、CNR は 51 dB 前後とさらに悪化し、グループに対する X-E は -6.8 dB と高く、ランドに対する X-E は -4.5 dB とさらに高かった。

【0092】

したがって、記録膜が Ge 含有量の低い組成の GeSbTe であっても、界面膜として HfO₂ を用いれば、従来の界面膜を使用した場合に比較して CNR が高く、X-E が低いことが確認できた。

【0093】

上記の結果をまとめると、本発明に係る界面膜は、従来の界面膜に比較して、Ge 含有量の低い組成の GeSbTe 記録膜に対しても効果が認められ、Ge 含有量のより高い組成の GeSbTe 記録膜に適用すると、さらに顕著な効果が認められる。

【0094】

実施例 E 1 および E 2（記録膜組成の影響、Bi および Sn による置換）

記録膜材料のうち Sb の一部を Bi で置換して、記録膜を Ge₄₀Sb₄Bi₄Te₅₂（Ge : Sb : Bi : Te = 10 : 1 : 1 : 13）という組成に変更した以外は実施例 A と同様な積層構造の相変化光記録媒体（実施例 E 1）を作製した。

【0095】

実施例 E 1 の媒体は、比較例 A 1 の媒体よりも CNR が若干劣るが実用上問題

ない値であり、比較例 A 1 の媒体よりも消去率が優れており実用上問題なかった。実施例 E 1 の媒体は、隣接トラックを 10 回オーバーライトしても信号の低下は全く認められず、X-E が特に低かった。このため、隣接トラックに信号を記録した後の CNR は、実施例 A 1 で同様に隣接トラックに記録した後の CNR よりも大きかった。したがって、総合的に判断すると、GeSbBiTe 記録膜に対しても、HfO₂ 界面膜を適用した効果が現れている。

【0096】

記録膜材料のうち Ge の一部を Bi で置換して、Ge₂₃Sn₈Sb₁₅Te₅₄ (Ge:Sn:Sb:Te=3:1:2:7) という組成に変更した以外は実施例 D 2 と同様な積層構造の相変化光記録媒体 (実施例 E 2) を作製した。

【0097】

実施例 E 1 の媒体は、比較例 A 1 の媒体よりも CNR が若干劣るが比較例 2 とは同レベルの CNR で実用上問題ない値であり、比較例 A 1 の媒体よりも消去率が優れており実用上問題なかった。実施例 E 1 の媒体は、X-E が特に低かった。このため、隣接トラックに信号を記録した後の CNR は、実施例 A 1 で同様に隣接トラックに記録した後の CNR よりも大きかった。総合的に判断して、GeSnSbTe 記録膜に対しても、HfO₂ 界面膜を適用した効果が現れている。

【0098】

実施例 F (記録膜厚の影響)

記録膜の膜厚を 20 nm に厚くした以外は実施例 A と同様な積層構造の相変化光記録媒体 (実施例 F) を作製した。

【0099】

実施例 F の媒体は、総合的に判断して、比較例 A 1 および A 2 の媒体よりも優れた特性を有する。一方、実施例 F の媒体は、実施例 A の媒体と比較して、CNR および消去率の点ではほぼ匹敵しているが、X-E の点で劣っている。このことから、記録膜厚は 20 nm 未満がより好ましいことが判明した。

【0100】

実施例 G、H および比較例

非晶質部の反射率 (R_a) が結晶質部の反射率 (R_c) よりも高い、いわゆる

Low-to-High極性の相変化光記録媒体を作製した。表4に相変化光記録媒体の構成および評価結果を示す。

【0101】

【表4】

	実施例G	比較例G	実施例H
誘電体膜2a	ZnS:SiO ₂ 30nm	ZnS:SiO ₂ 30nm	ZnS:SiO ₂ 30nm
	SiO ₂ 90nm	SiO ₂ 90nm	SiO ₂ 90nm
	ZnS:SiO ₂ 20nm	ZnS:SiO ₂ 20nm	-
界面膜3a	HfO ₂ -ZrO ₂ 3nm	GeN 3nm	HfO ₂ -ZrO ₂ 25nm
記録膜4	Ge ₄₀ Sb ₈ Te ₅₂ 13nm	Ge ₄₀ Sb ₈ Te ₅₂ 13nm	Ge ₄₀ Sb ₈ Te ₅₂ 13nm
界面膜3b	HfO ₂ -ZrO ₂ 3nm	GeN 3nm	HfO ₂ -ZrO ₂ 23nm
誘電体膜2b	ZnS:SiO ₂ 20nm	ZnS:SiO ₂ 20nm	なし
反射膜5	Ag合金 150nm	Ag合金 150nm	Ag合金 150nm
Rc	5.5	5.2	5.8
Ra	27.3	27.5	28.5
BER (G)	7.2E-06	4.5E-05	5.8E-06
BER (L)	5.6E-06	8.2E-05	6.2E-06
CNR (G) [dB]	58.9	54.3	58.2
CNR (L) [dB]	58.2	55.2	58.4
消去率 (G) [dB]	-33.3	-32.1	-33.8
消去率 (L) [dB]	-32.7	-31.8	-33.1
X-E (G) [dB]	-0.4	-4.2	-0.3
X-E (L) [dB]	-0.1	-1.5	0

【0102】

実施例G（三層構造の誘電体膜を用いたLow-to-High媒体）

Low-to-High極性を有する相変化光記録媒体（実施例G）を作製した。各膜に使用した材料および膜厚は以下の通りである。

誘電体膜2a = ZnS:SiO₂ (30nm) / SiO₂ (90nm) / ZnS:SiO₂ (20nm)

界面膜 3 a = $\text{HfO}_2\text{-ZrO}_2$ (3 nm)

記録膜 4 = $\text{Ge}_{40}\text{Sb}_8\text{Te}_{52}$ (13 nm)

界面膜 3 b = HfO_2 (3 nm)

誘電体膜 2 b = $\text{ZnS}:\text{SiO}_2$ (20 nm)

反射膜 4 = Ag 合金 (150 nm)。

【0103】

この相変化光記録媒体では、非晶質部の反射率 (R_a) が 27.3%、結晶質部の反射率 (R_c) が 5.5% と大きな変調度を実現できた。また、CNR が特に優れており、消去率および X-E も優れていることに起因して、BER は非常に低い値であった。

【0104】

比較例 G (GeN 界面膜)

比較のために、界面膜として GeN を用いた以外は実施例 G と同様な積層構造の相変化光記録媒体 (比較例 G) を作製した。

【0105】

比較例 G の媒体は、実施例 G の媒体と同様に反射率差の点では優れていたが、CNR が劣っていた。これは、記録過程で一旦溶融した領域全体が非晶質化せずに一部再結晶化したことが原因と考えられる。このことに起因して、BER も実施例 G より劣っていた。

【0106】

実施例 H (誘電体膜の省略)

記録膜 4 に近い $\text{ZnS}:\text{SiO}_2$ 誘電体膜を省略した以外は実施例 G と同様な積層構造の相変化光記録媒体 (実施例 H) を作製した。なお、誘電体膜の省略に伴い、光入射側の界面膜 3 a の膜厚を 25 nm、反射膜側の界面膜 3 b の膜厚を 23 nm とした。

【0107】

実施例 H の媒体は、高い CNR と高い消去率を両立しており、しかも製造性にも優れている。

【0108】

実施例 J、K および 比較例

片面二層媒体を作製した。表 5 に光入射側の第一情報層の構成および評価結果を示す（表 5 には第二情報層については表示していない）。

【0109】

【表 5】

	実施例 J	比較例 J	実施例 K
誘電体膜 2 a	ZnS:SiO ₂ 45nm	ZnS:SiO ₂ 45nm	なし
界面膜 3 a	HfO ₂ 3nm	GeN 3nm	HfO ₂ -CeO ₂ 40nm
記録膜 4	Ge ₄₀ Sb ₄ Bi ₄ Te ₅₂ 6nm	Ge ₄₀ Sb ₄ Bi ₄ Te ₅₂ 6nm	Ge ₄₀ Sb ₄ Bi ₄ Te ₅₂ 7nm
界面膜 3 b	HfO ₂ 3nm	GeN 3nm	HfO ₂ -CeO ₂ 12nm
冷却干渉膜 6 a	Al ₂ O ₃ 10nm	Al ₂ O ₃ 10nm	なし
反射膜 5	Ag合金 5nm	Ag合金 5nm	Ag合金 5nm
冷却補助膜 6 b	AIN 20nm	AIN 20nm	AIN 20nm
Rc	9.2	9.5	11.2
Ra	2.4	2.5	2.1
BER (G)	3.8E-05	7.5E-04	2.1E-05
BER (L)	3.2E-05	6.8E-04	2.4E-05
CNR (G) [dB]	52.4	50.2	53.4
CNR (L) [dB]	51.8	49.8	54.2
消去率 (G) [dB]	28.4	27.6	29.3
消去率 (L) [dB]	27.6	27.2	30.9
X-E (G) [dB]	-0.1	-1.4	-0.2
X-E (L) [dB]	0	-0.5	0

【0110】

実施例 J（片面二層媒体の第一情報層）

本実施例における片面二層媒体（実施例 J）の第一情報層は、図 5 に示すよう

な積層構造を有する。0.6mm厚さのポリカーボネート基板上に成膜した各膜に使用した材料および膜厚は以下の通りである。この第一情報層は、50%の透過率を示した。

誘電体膜 2a = ZnS : SiO₂ (45 nm)

界面膜 3a = HfO₂ (3 nm)

記録膜 4 = Ge₄₀Sb₄Bi₄Te₅₂ (6 nm)

界面膜 3b = HfO₂ (3 nm)

冷却干渉膜 6a = Al₂O₃ (10 nm)

反射膜 4 = Ag 合金 (5 nm)

冷却補助膜 6b = AlN (20 nm)

一方、他の0.6mm厚のポリカーボネート基板上に、Ag合金、ZnS : SiO₂、GeSbTe記録膜、およびZnS : SiO₂を成膜して第二情報層を準備した。

【0111】

上記の2枚のポリカーボネート基板を、互いの成膜面を対向させてUV樹脂接着剤を用いて貼りあわせた。

【0112】

得られた片面二層媒体を初期化装置にかけ、第一情報層の記録膜を結晶化した。その後、評価装置のピックアップヘッドを第一情報層に合焦するように調整して評価を行った。

【0113】

表5に示されるように、実施例Jの第一情報層は、片面単層の媒体（実施例Aなど）に比べてCNRが劣っている。これは、約50%という高い透過率50%を確保したため、結晶質-非晶質間の反射率差が単層の媒体よりも小さいことに起因する。一方、実施例Jの第一情報層では、消去率の値は実用上問題なく、クロスイレースも低かった。

【0114】

比較例J (GeN界面膜)

比較のために、界面膜としてGeNを用いた以外は実施例Jと同様な積層構造

の第一情報層（比較例 J）を作製した。

【0115】

比較例 J の第一情報層は、実施例 J の第一情報層よりも、CNR がさらに劣っていた。界面膜として GeN を用いたことに起因して、記録時に記録マークが再結晶化してトラック幅に比べ細くなっていることが判明した。また、消去率は実用上問題ない値であったが、クロスイレースが大きかった。

【0116】

実施例 K（誘電体膜の省略）

誘電体膜 2a および冷却干渉膜 6a を省略した以外は実施例 J と同様な積層構造の第一情報層（実施例 K）を作製した。界面膜の材料として $\text{HfO}_2\text{--CeO}_2$ の混合物（モル比で 40 : 60）を用いた。この組成を有する界面膜は、熱伝導特性および屈折率の点で最適であった。なお、誘電体膜および冷却干渉膜の省略に伴い、光入射側の界面膜 3a の膜厚を 40 nm、反射膜側の界面膜 3b の膜厚を 12 nm とした。

【0117】

実施例 K の第一情報層は、比較例 J の第一情報層と比較して、CNR が優れており、消去率および X-E も優れている。また、誘電体膜および冷却干渉膜の成膜プロセスが不要となるので、製造性が格段に向上する。

【0118】

以上説明したように、記録膜との界面に接する界面膜の材料に本発明の特徴があり、その効果として結晶化速度を向上できる。結晶化速度が速すぎるなどの場合は、ハフニウム酸化物、セリウム酸化物、チタニウム酸化物、およびジルコニウム酸化物以外の酸化物・窒化物・炭化物・硫化物などの化合物または元素を含んでもよい。特に記録膜に接する膜は、結晶化速度だけでなく記録膜の温度履歴に対する影響が大きいため、熱伝導率の調節のために他の化合物または元素の添加を考慮するのは好ましく、その場合も本発明の主旨を逸脱するものではない。

【0119】

【発明の効果】

以上詳述したように本発明によれば、記録時の溶融領域の再結晶化がほとんど

ないためクロスイレースが低く、十分なCNRを確保でき、高密度・大容量・高速オーバーライト可能な相変化光記録媒体を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の一実施形態に係る相変化光記録媒体の積層構造を示す図。

【図2】

本発明の他の実施形態に係る相変化光記録媒体の積層構造を示す図。

【図3】

本発明の他の実施形態に係る相変化光記録媒体の積層構造を示す図。

【図4】

本発明のさらに他の実施形態に係る片面二層媒体の積層構造を示す図。

【図5】

本発明のさらに他の実施形態に係る片面二層媒体の第一情報層の積層構造を示す図。

【図6】

本発明の実施形態に係る相変化光記録媒体における非晶質マークを示す図。

【図7】

従来の相変化光記録媒体における非晶質マークを示す図。

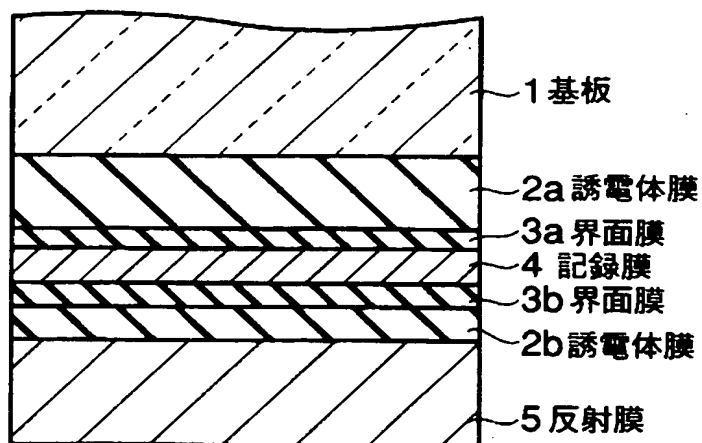
【符号の説明】

- 1、1 a、1 b…基板
- 2 a、2 b…誘電体膜
- 3 a、3 b…界面膜
- 4…相変化光記録膜
- 5…反射膜
- 6 a…冷却干渉膜
- 6 b…冷却補助膜
- 10 a…第一情報層
- 10 b…第二情報層

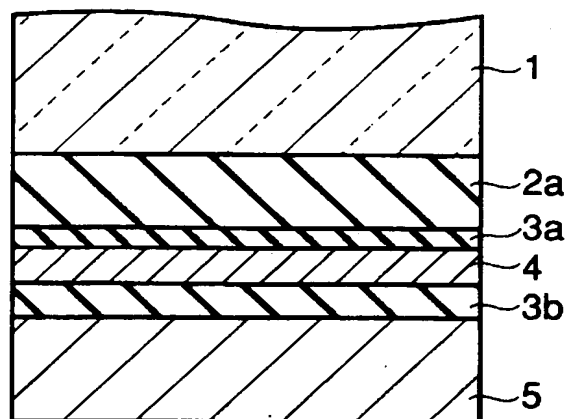
【書類名】

図面

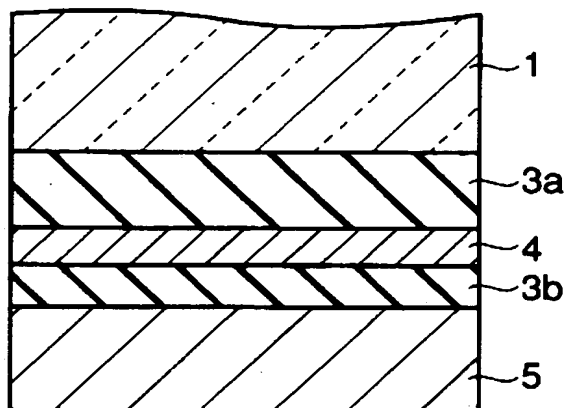
【図 1】



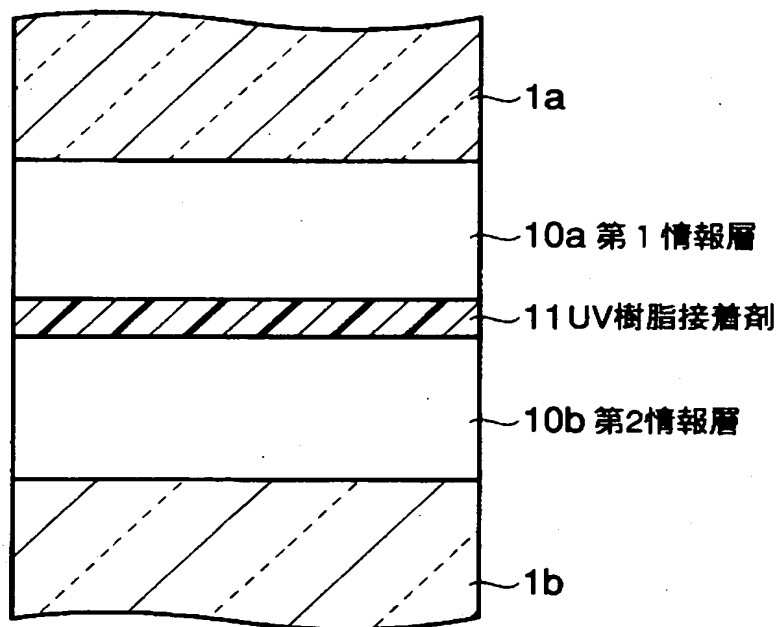
【図 2】



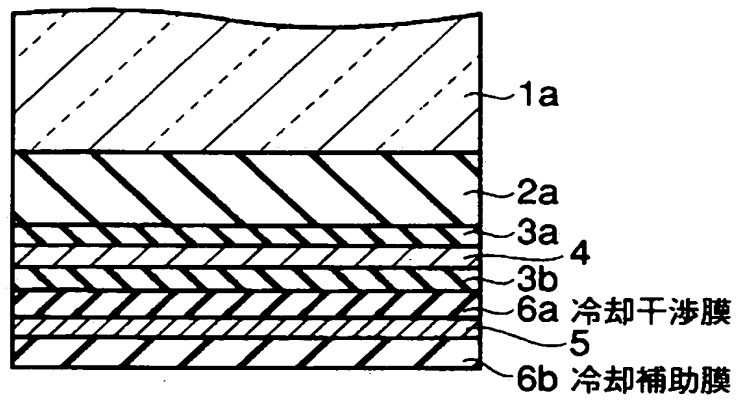
【図 3】



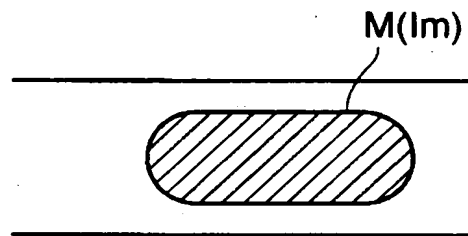
【図 4】



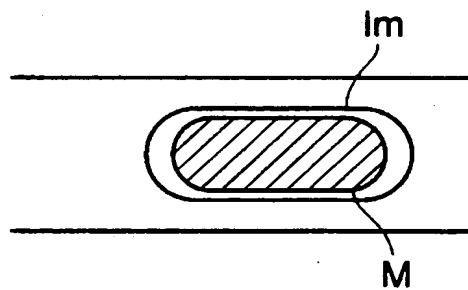
【図 5】



【図 6】



【図 7】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 記録時の溶融領域の再結晶化がほとんどないためクロスイレースが低く、十分なCNRを確保でき、高密度・大容量・高速オーバーライト可能な相変化光記録媒体を提供する。

【解決手段】 光照射により結晶質と非晶質との間で可逆的な相変化を起こす相変化光記録膜（4）と、相変化光記録膜（4）の少なくとも一方の面に接して形成されたハフニウム酸化物を含有する界面膜（3a、3b）とを有する相変化光記録媒体。

【選択図】 図1

特願 2002-339437

出願人履歴情報

識別番号

[000003078]

1. 変更年月日

2001年 7月 2日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都港区芝浦一丁目1番1号

氏 名

株式会社東芝